

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082770 A1

(51) 国際特許分類⁷: C04B 35/565, 38/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04086

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-097260 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田淵 雄一郎 (TABUCHI, Yuuichirou) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名

古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 古川 昌宏 (FURUKAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 森本 健司 (MORI-MOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 川崎 真司 (KAWASAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都 台東区 浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: SILICON CARBIDE BASED POROUS MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 炭化珪素質多孔体及びその製造方法



(57) Abstract: A silicon carbide based porous material, characterized in that it comprises silicon carbide particles as an aggregate, metallic silicon and an oxide phase containing Si, Al and an alkaline earth metal. The above silicon carbide based porous material exhibits high porosity and high strength and is excellent in the resistance to oxidation and thermal shock, and thus, can provide a filter which is almost free of discrepancies such as cuts which may cause the leakage of a fluid and exhibits very low pressure loss.

[続葉有]



WO 03/082770 A1



SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明の炭化珪素質多孔体は、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含み、かつ、Si、Al、及びアルカリ土類金属を含む酸化物相を有することを特徴とし、高気孔率、高強度であるとともに耐酸化性、耐熱衝撃性に優れ、フィルタとして用いた場合における、流体の漏れを生じさせる切れ等の不具合を含む可能性が極めて低く、かつ、圧力損失が非常に低いといった特性を有する炭化珪素質多孔体である。

明 細 書

炭化珪素質多孔体及びその製造方法

技術分野

本発明は、主に自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等を構成する材料として好適な特性を有する炭化珪素質多孔体、及びその製造方法に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタ（ディーゼルパティキュレートフィルタ（D P F））、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成された多孔質のハニカム構造体が広く用いられ、また、その構成材料として、耐火性の炭化珪素（S i C）が用いられている。

また、従来のD P Fに酸化触媒を担持し、堆積したパティキュレートを酸化及び燃焼して連続的に再生する再生方式が採用されたD P F（触媒再生用D P F）の開発が進展している。

このようなハニカム構造体としては、例えば、所定の比表面積を有するとともに不純物を含有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1 6 0 0～2 2 0 0℃の温度範囲内で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

特許文献1において開示された触媒担体における、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態（ネッキング）では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部（ネック部）に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られる。しかしながら、炭化珪素を蒸発させるには非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留りが低下するという問題があった。また、上述の炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結によって、高気孔率で

あるフィルタ、特に50%以上の気孔率を有するフィルタを製造しようとする、この焼結機構が十分に機能しなくなるためにネック部の成長が妨げられ、これに起因してフィルタの強度が低下してしまうという問題もあった。

なお、DPFについては、エンジン出力に多大な影響を及ぼす圧力損失をできるだけ低減することが重要課題の一つであり、この課題達成のために、DPFをより高气孔率とすること、即ち、これを構成する多孔質材料として、より高气孔率のものをを用いることが要求される。また、触媒再生用DPFに関しては、フィルタの圧力損失をできる限り抑制することが要求され、より高气孔率、具体的には気孔率50%以上、特に70%前後とすることが要求される。

従来、ハニカム構造体をより高气孔率とするための方法として、このハニカム構造体を構成する、炭化珪素粒子等を含む多孔質材料の原料混合物にデンプン、発泡樹脂等の造孔剤を添加し、焼成時にこれらの造孔剤を焼き飛ばすという方法がある。しかし、ある程度以上の気孔率、例えば60%以上の気孔率とするためには、添加する造孔剤も多量となるが、有機化合物系の造孔剤を多量に添加すると、脱脂（仮焼）段階で発生する有機揮発物質、二酸化炭素等のガスの量も多量になるとともに、燃焼熱も大きくなる。このような作製条件で得られる仮焼（脱脂）体や焼成体には、ひび割れ、裂け目、切れ、又は有機造孔剤の凝集に起因する粗大気孔等の不良部分、即ちフィルタ機能を発揮せず、流体の漏れを生ずる不良箇所が形成される場合がある。

（特許文献1）

特開平6-182228号公報

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高气孔率、高強度であるとともに耐酸化性、耐熱衝撃性に優れ、フィルタとして用いた場合における、流体の漏れを生じさせる切れ等の不具合を含む可能性が極めて低く、かつ、圧力損失が非常に低いといった特性を有する炭化珪素質多孔体、これを用いて構成されたハニカム構造体、及びこのような特性を有する炭化珪素質多孔体の製造方法を提供することにある。

発明の開示

即ち、本発明によれば、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含み、かつ、 Si 、 Al 、及びアルカリ土類金属を含む酸化物相を有することを特徴とする炭化珪素質多孔体が提供される。

本発明においては、酸化物相が、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面及び／又は周辺にあることが好ましい。

本発明においては、酸化物相が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、及びアルカリ土類金属を含むものであり、かつ、酸化物相全体に対する、アルカリ土類金属の含有率が、アルカリ土類金属の一酸化物に換算して9～50質量％であることが好ましい。

本発明においては、アルカリ土類金属が、 Mg 、 Ca 、 Sr 、及び Ba からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

本発明においては、その気孔率が50～80％であるとともに、その平均細孔径が10～50 μm であることが好ましく、平均細孔径の値を10^x μm としたときにその細孔の径の分布を容積基準で表した場合において、全細孔容積のうちの、細孔の径の値が10^{x±0.25} μm の範囲内である細孔（特定細孔）の合計容積が、全細孔容積の80％以上であることが好ましい。

本発明においては、酸化物相が、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部を被覆していることが好ましい。

本発明においては、酸化物相の少なくとも一部が、コーディエライト、アノーサイト、 Sr 長石（ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）、及びセルシアン（ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）からなる群より選択される少なくとも一種により構成されていることが好ましい。

また、本発明によれば、上述してきたいずれかの炭化珪素質多孔体により構成されていることを特徴とするハニカム構造体が提供される。

また、本発明によれば、炭化珪素粒子及び金属珪素を含む原料混合物に、 Si 及び Al を含む無機マイクロバルーンと、アルカリ土類金属を含む化合物とを添加した後、所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼、及び本焼成し、前記無機マイクロバルーンを熔融させ、前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面及び／又は周辺に、 Si 、 Al 、及びアルカリ土類金属を含む酸化物相を有する

多孔質構造の多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法が提供される。

本発明においては、アルカリ土類金属を含む化合物に含まれるアルカリ土類金属が、Mg、Ca、Sr、及びBaからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

本発明においては、アルカリ土類金属を含む化合物が、酸化又は分解されることにより、MgO、CaO、SrO及びBaOからなる群より選択される少なくとも一種のアルカリ土類金属の一酸化物となる化合物であることが好ましい。

本発明においては、炭化珪素粒子と金属珪素との合計量100質量部に対して、無機マイクロバルーンを、5～30質量部添加することが好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーンの添加量100質量部に対して、アルカリ土類金属を含む化合物を、無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属を含めて、アルカリ土類金属の一酸化物換算で、10～100質量部添加することが好ましい。更に、無機マイクロバルーンの添加量100質量部に対して、アルカリ土類金属を含む化合物を、アルカリ土類金属を含む化合物に含まれるアルカリ土類金属がMgである場合にMgOに換算して10～25質量部、Caである場合にCaOに換算して14～35質量部、Srである場合にSrOに換算して26～64質量部、Baである場合にBaOに換算して38～95質量部、それぞれ添加することが好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属をアルカリ土類金属の一酸化物に換算して差し引いた残り全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるSi源とAl源の合計の含有率が、Si源をSiO₂に、Al源をAl₂O₃に換算して、90質量%以上であるとともに、無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属をアルカリ土類金属の一酸化物に換算して差し引いた残り全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるAl源の含有率が、Al源をAl₂O₃に換算して20～55質量%であることが好ましい。

本発明においては、所定形状がハニカム形状であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 の炭化珪素質多孔体の微細構造を示す電子顕微鏡写真である

。

図 2 は、実施例 2 の炭化珪素質多孔体の微細構造を示す電子顕微鏡写真である

。

図 3 は、実施例 3 の炭化珪素質多孔体の微細構造を示す電子顕微鏡写真である

。

図 4 は、実施例 9 の炭化珪素質多孔体の微細構造を示す電子顕微鏡写真である

。

図 5 は、比較例 1 の炭化珪素質多孔体の微細構造を示す電子顕微鏡写真である

。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

本発明は、骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含み、かつ、Si、Al、及びアルカリ土類金属を含む酸化物相を有することを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

本発明の炭化珪素質多孔体は、骨材となる炭化珪素粒子と金属珪素とを含んでいる。従って、製造時において比較的低い焼成温度で焼結することができ、製造コストが抑えられているとともに製造歩留の向上がなされている。また、耐火性粒子である炭化珪素粒子の結合に金属珪素を利用しているために高い熱伝導率を示すものであり、例えばDPFに使用した場合において、フィルタ再生のために堆積したパーティキュレートを燃焼させてもフィルタを損傷させるような局所的な温度上昇が生じ難い。

また、Si、Al、及びアルカリ土類金属を含む酸化物相を有するため、DPFとして使用されるような低酸素雰囲気下で高温に晒された場合においても、炭

化珪素や金属珪素の酸化分解が抑制される。即ち、本発明の炭化珪素質多孔体は耐酸化性、耐熱衝撃性に優れているものであり、フィルタ再生時の炭化珪素や金属珪素の酸化反応などによる発熱でフィルタが損傷され難いといった効果を示す。更に、この酸化物相は炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面又は周辺に存在することが、より一層の効果が期待されるために好ましい。なお、本発明においては、この酸化物相が炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面の少なくとも一部を被覆していることが、耐酸化性、耐熱衝撃性を向上させるといった観点から更に好ましい。また、この酸化物相が $10\mu\text{m}$ 以下の細孔に充填され、炭化珪素粒子間のネッキングを補助していることが、強度を向上させるという観点から特に好ましい。

更に、前述の酸化物相が SiO_2 、 Al_2O_3 、及びアルカリ土類金属を含むものであり、この酸化物相全体に対する、アルカリ土類金属、具体的には Mg 、 Ca 、 Sr 、及び Ba からなる群より選択される少なくとも一種の含有率が、アルカリ土類金属の一酸化物に換算して $9\sim 50$ 質量%であることが好ましい。

この酸化物相全体に対する、アルカリ土類金属の含有率が、アルカリ土類金属の一酸化物に換算して 9 質量%未満であると、より高い焼成温度が必要とされるために好ましくなく、 50 質量%超であると、酸化物相の共融点が下がり過ぎ、焼成体が縮んで気孔率が低下してしまうために好ましくない。また、所定の条件下で焼成することにより、コーディエライト、アノーサイト、 Sr 長石($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、セルシアン($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)といった耐熱衝撃性、耐酸化性、及び強度向上に有効な酸化物相(長石)を析出させるといった観点からは、酸化物相全体に対するアルカリ土類金属の含有率は、前記各長石の式量に伴い、 MgO で $9\sim 20$ 質量%、 CaO で $12\sim 26$ 質量%、 SrO で $20\sim 39$ 質量%、 BaO で $28\sim 49$ 質量%であることが特に好ましい。なお、焼成に関する具体的な条件等については後述する。

本発明にいう「酸化物相全体に対する、アルカリ土類金属の含有率」とは、炭化珪素質多孔体の研磨面に存在する酸化物相に、EDSによってアルカリ土類金属に固有の特性X線を測定、定量された値、或いは多元素同時蛍光X線分析装置等の元素分析装置により測定される、炭化珪素質多孔体の C 、 O 、 Si 、 Al 、

及びアルカリ土類金属（Mg、Ca、Sr、及びBa）の定量値から、炭化珪素粒子、及び金属珪素部分を除外した酸化物相内の含有量として算出される値を意味する。例えば、Al定量値を Al_2O_3 、アルカリ土類金属定量値を一酸化物とした場合の酸素（O）量を算出し、酸素（O）定量値から差し引いた酸素（O）量分を SiO_2 量として算出することができる。なお、酸化物相を構成するコーディエライト、アノーサイト、Sr長石（ $SrAl_2Si_2O_8$ ）、セルシアン（ $BaAl_2Si_2O_8$ ）は、粉末X線回折パターンを測定・同定することによって確認することができる。以上、測定方法等の例を示したが、酸化物相全体に対する、アルカリ土類金属の含有率の測定方法、及びコーディエライト、アノーサイト、Sr長石（ $SrAl_2Si_2O_8$ ）、セルシアン（ $BaAl_2Si_2O_8$ ）を同定等する方法は、これらの測定方法や同定方法に限定されるものではない。

本発明においては、その気孔率が50～80%であるとともに、その平均細孔径が10～50 μm であることが好ましい。気孔率が50%未満、又は平均細孔径が10 μm 未満では、DPF、特に、触媒成分を後から細孔内にコーティングする触媒再生用DPF等では、触媒成分を有効に担持させるのに構成する多孔質材料に要求される気孔率、平均細孔径を満足することができないために好ましくない。また、気孔率が80%超、又は平均細孔径が50 μm 超であると強度が急激に低下するため、DPF、又は触媒再生用DPF等としての耐久性が不充分となるために好ましくない。なお、高気孔率、低圧力損失であるとともに高強度を維持するといった観点からは、本発明の炭化珪素質多孔体は、その気孔率が50～75%であるとともに、平均細孔径が20～50 μm であることが更に好ましく、気孔率が55～70%であるとともに、平均細孔径が25～50 μm であることが特に好ましい。

なお、本発明の炭化珪素質多孔体においては、粗大気孔による漏れが少なく、かつ、圧力損失が有効に低減されるといった観点からは、平均細孔径の値を10 μm としたときにその細孔の径の分布を容積基準で表した場合において、全細孔容積のうちの、細孔の径の値が10 $\pm 0.25 \mu m$ の範囲内である細孔（特定細孔）の合計容積が、全細孔容積の80%以上であることが好ましい。この特定細孔の合計容積が、全細孔容積の80%以下であると、平均細孔径に比べて非常に小

小さな気孔、及び／又は非常に大きな気孔が増え、小さな気孔は有効に圧力損失を低減させることができず、大きな気孔は流体の漏れを生じて、パティキュレート等を効率よく捕集できなくなるために好ましくない。なお、基準となる平均細孔径 ($10^3 \mu\text{m}$) は、DPF、特に、触媒成分を後から細孔内にコーティングする触媒再生用DPF等では、その使用条件、担持する触媒成分の種類、量等により適宜選択される。

また、本発明に係るハニカム構造体は、これまで述べてきたいずれかの炭化珪素質多孔体により構成されていることを特徴とするものである。このハニカム構造体は、その構成材料である炭化珪素質多孔体の特性を反映し、優れた耐酸化性、耐酸性、耐パティキュレート反応性、耐熱衝撃性を有している。更に、本発明に係るハニカム構造体は、DPF、触媒再生用DPF、又は触媒担体等として高SV（空間速度）条件下で使用する事ができる。

次に、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法について説明する。本発明の炭化珪素質多孔体を製造するに際しては、まず、炭化珪素粒子と金属珪素とを含む原料混合物を調製する。なお、炭化珪素粒子や金属珪素にはFe、Al、又はCa等の微量の不純物を含有する場合もあるが、そのまま使用してもよく、薬品洗浄等の化学的処理を施して精製したものを使用してもよい。調製した原料混合物に、Si及びAlを含む無機マイクロバルーンと、アルカリ土類金属を含む化合物とを添加した後、必要に応じて有機バインダー等の成形助剤を添加し混合及び混練して成形用の坯土を得る。

前述の無機マイクロバルーンは、原料混合物に添加することにより造孔剤としての作用を示すものであり、従来使用されていたデンプンや発泡樹脂等の有機系の造孔剤に比して低比重であるとともに適度な強度を有するため、混合・混練時につぶれ難く、取り扱いが容易である。なお、この際、造孔剤の全てを無機マイクロバルーンにしてもよく、有機系の造孔剤と併用してもよい。得られた坯土をハニカム形状等をはじめとする所定の形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行うことにより、炭化珪素質多孔体を得ることができる。

本発明では、原料混合物にアルカリ土類金属を含む化合物を同時に添加する。

アルカリ土類金属を含む化合物とは、これに含まれるアルカリ土類金属が、Mg、Ca、Sr、及びBaからなる群より選択される少なくとも一種である化合物をいい、更に具体的には炭酸ストロンチウム (SrCO_3) や酢酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) といった、仮焼又は本焼成の際に、酸化又は分解されることにより、MgO、CaO、SrO及びBaOからなる群より選択される少なくとも一種のアルカリ土類金属の一酸化物となる化合物である。この化合物を添加することにより、無機マイクロバルーンは本焼成の際に熔融して高気孔率の多孔質構造を形成するとともに、熔融物は炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面及び／又は周辺において、Si、Al、及びアルカリ土類金属を含む酸化物相を形成する。この酸化物相は、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面及び／又は周辺に適当量が存在することとなるため、得られる炭化珪素質多孔体の強度、耐酸化性、及び耐熱衝撃性を向上させることができる。

無機マイクロバルーンは仮焼してもそのままの形状で残存している。また、本焼成してもガス成分を発生することがないために、得られる炭化珪素質多孔体にひび割れ、裂け目、又は切れ等の不良部分が生じ難い。また、この際、有機系の造孔剤と併用しても、前述と同様の効果を発揮する。なお、本発明においては、添加する無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属をアルカリ土類金属の一酸化物に換算して差し引いた残り全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるSi源とAl源の合計の含有率が、Si源を SiO_2 に、Al源を Al_2O_3 に換算して90質量%以上であるとともに、無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属をアルカリ土類金属の一酸化物に換算して差し引いた残り全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるAl源の含有率が、Al源を Al_2O_3 に換算して20～55質量%であることが、無機マイクロバルーンの共融点を下げ、より低温で熔融することができるために好ましく、具体的には火力発電所等において廃棄物として発生するフライアッシュバルーン（石炭灰）等が、廃棄物を有効利用することができるために好ましい。

添加する無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属をアルカリ土類金属の一酸化物に換算して差し引いた残り全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるSi源とAl源の合計の含有率が、Si源を SiO_2 に、Al源

を Al_2O_3 に換算して90質量%未満であると、無機マイクロバルーンの共融点が下がり過ぎ、焼成体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されなくなる、又は耐熱衝撃性、耐酸化性、及び強度向上に有効なコーディエライト、アノーサイト、Sr長石($SrAl_2Si_2O_8$)、セルシアン($BaAl_2Si_2O_8$)といった酸化物相が形成され難くなるために好ましくない。なお、前記含有率の上限値について特に限定はなく、理論的には高含有率であるほど好ましい。また、添加する無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属をアルカリ土類金属の一酸化物に換算して差し引いた残り全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるAl源の含有率が、Al源を Al_2O_3 に換算して20質量%未満であると、 SiO_2 過剰となり無機マイクロバルーンが溶融しないために好ましくなく、55質量%超であると、 SiO_2 不足となり同様に無機マイクロバルーンが溶融しないために好ましくない。なお、コーディエライト、アノーサイト、Sr長石($SrAl_2Si_2O_8$)、セルシアン($BaAl_2Si_2O_8$)といった耐熱衝撃性、耐酸化性、及び強度向上に有効な酸化物相を析出させるといった観点からは、前述の含有率は25~50質量%であることが好ましく、30~45質量%であることが特に好ましい。

なお、本発明における「Si源を SiO_2 に、Al源を Al_2O_3 に換算したときの無機マイクロバルーンに含まれるSi源とAl源の合計の含有率」とは、JIS M8853（耐火粘土分析方法）に準拠して、凝集重量吸光光度併用法、及びEDTA滴定法により測定される値のことである。また、「Al源を Al_2O_3 に換算したときの無機マイクロバルーンに含まれるAl源の含有率」も、前述の方法により測定される値のことである。

また、無機マイクロバルーンのサイズ、添加量等を適宜調整することにより、得られる炭化珪素質多孔体の気孔率、平均細孔径を調節することができる。なお、無機マイクロバルーンの組成、アルカリ土類金属を含む化合物の種類や添加量のパラメーターによって、無機マイクロバルーンの溶融する温度、及び形成される酸化物相は変化する。従って、これらのパラメーターにより、焼成温度や、得られる炭化珪素質多孔体の酸化物相を予め知ることができるため、目的とするDPF等の使用条件に応じて材料設計、及びこれに対応する製造設計を柔軟に調整

することができる。

本発明においては、無機マイクロバルーンの平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以下であることが、隔壁の厚さが $300\mu\text{m}$ 以下のハニカムを押出すことができるために好ましい。この平均粒径は、レーザー散乱式の粒度分布測定により測定される値である。また、無機マイクロバルーンを中実球と仮定して算出される圧縮強度が 1MPa 以上であることが、混練時につぶれが生じ難くなるために好ましい。この圧縮強度は、微小圧縮試験機を用いて測定される値である。更に、無機マイクロバルーンのタップ充填密度が $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であること、及び、殻の厚さが $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、殻の厚さは、その破面又は研磨面を顕微鏡観察して測定される値である。これらの条件を満足する無機マイクロバルーン的具体例としては、E-SPHERES SL-75 (ENVIROSPHERES社製)等を挙げることができるが、本発明はこのような具体例に限定されるものではない。

本発明においては、炭化珪素粒子と金属珪素との合計量 100 質量部に対して、無機マイクロバルーンを、 $5\sim 30$ 質量部添加することが好ましく、 $10\sim 30$ 質量部添加することが更に好ましい。 5 質量部未満では造孔効果が発揮されず、また、 30 質量部超では形成される酸化物相の量が多すぎるために焼成体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されなくなるために好ましくない。なお、更に気孔率を向上させたい場合は、有機系の造孔剤と併用することもできる。

本発明においては、無機マイクロバルーンの添加量 100 質量部に対して、アルカリ土類金属を含む化合物を、無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属を含めて、アルカリ土類金属の一酸化物換算で $10\sim 100$ 質量部添加することが好ましく、特に、コーディエライト、アノーサイト、Sr長石 ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、セルシアン ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) といった耐熱衝撃性、耐酸化性、及び強度向上に有効な酸化物相 (長石) を析出させるといった観点からは、無機マイクロバルーンの添加量 100 質量部に対して、アルカリ土類金属を含む化合物を、アルカリ土類金属を含む化合物に含まれるアルカリ土類金属がMgである場合にMgOに換算して $10\sim 25$ 質量部、Caである場合にCaOに換算して $14\sim 35$ 質量部、Srである場合にSrOに換算して $26\sim 64$ 質量部

、Baである場合にBaOに換算して38～95質量部、それぞれ添加することが更に好ましい。なお、アルカリ土類金属を含む化合物の添加量が、アルカリ土類金属の一酸化物換算で10質量部未満では無機マイクロバルーンが熔融し難く、100質量部超では余剰分が残留して焼成体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されなくなるために好ましくない。

なお、本発明においては、アルカリ土類金属を含む化合物は、アルカリ土類金属を一種類のみ含有してもよく、複数種類含有してもよい。添加する際は、アルカリ土類金属を含む化合物を一種類のみ添加してもよく、複数種類添加してもよい。複数種類添加する場合は、添加する量を互いに異ならせてもよく、等分してもよい。これらのアルカリ土類金属を含む化合物と無機マイクロバルーンを坯土に共存させて焼成することにより、本焼成の際に無機マイクロバルーンを熔融させて、高気孔率の多孔質構造を形成するとともに、酸化物相を形成することができる。更に、焼成しても焼き飛ばない（無くならない）無機マイクロバルーンを使用することにより、有機系の造孔剤等で問題となる造孔剤の凝集が生じて、粗大気孔を生じる可能性が極めて低いために、流体の漏れを生じる可能性が低く、含塵流体中のパーティキュレート等を効率よく捕集することができる。また、熔融した酸化物相が小さな微細孔部を充填するために、炭化珪素粒子間のネッキングを補助し、強度を向上させることができる。更に、酸化物相内に、コーディエライト、アノーサイト、Sr長石（ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）、及びセルシアン（ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）等を析出させることにより、更に耐熱衝撃性、耐酸化性、及び強度を向上させることができる。なお、使用するアルカリ土類金属を含む化合物は、効率的な酸化物相の形成、及び入手・取扱い容易性等の観点からアルカリ土類金属の一酸化物や炭酸塩等が好ましい。

なお、本発明においては、仮焼は金属珪素が熔融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、150～700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を50℃/hr以下に遅くして仮焼してもよい。また、所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにして

も異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、更に複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

得られる炭化珪素質材料を、これに含まれる耐火性粒子が金属珪素で結合された多孔質構造とするためには、焼成時に金属珪素を軟化させる必要がある。金属珪素の融点は 1410°C であるので、本焼成の際の焼成温度は 1410°C 以上とすることが好ましい。更に最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。ただし、 1600°C を超える温度では金属珪素の蒸発が進行し、金属珪素を介した結合が困難になるため、焼成温度としては $1410\sim 1600^{\circ}\text{C}$ が適当であり、 $1420\sim 1580^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1～5、7～10)

平均粒径 $47\mu\text{m}$ のSiC原料粉末と、平均粒径 $5\mu\text{m}$ のSi粉末とを、質量比で80:20の組成となるように配合し、この粉末100質量部に対して、表1に示す質量部のフライアッシュバルーン、及びこのフライアッシュバルーン100質量部に対して表1に示す質量部のアルカリ土類金属一酸化物を各々添加した。次いで、有機バインダーとしてメチルセルロース6質量部、界面活性剤2.5質量部、及び水24質量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坏土を得た。得られた坏土を、押出成形機にて外径45mm、長さ120mm、隔壁厚さ0.43mm、セル密度100セル/平方インチ($16\text{セル}/\text{cm}^2$)のハニカム形状に成形し、次いで、 500°C で5時間、脱脂のための仮焼を行った後、非酸化雰囲気において 1450°C で2時間の焼成を行い、ハニカム構造の炭化珪素質多孔体(実施例1～5、7～10)を作製した。なお、実施例1～3、及び9の炭化珪素質多孔体の微構造を示す電子顕微鏡写真をそれぞれ図1～4に示す。また、X線回折にて生成した酸化物相を同定した。結果を表1に示す。

(実施例6)

有機造孔剤として平均粒径 $50\mu\text{m}$ のデンプンを添加すること以外は前述の実施例1～5、7～10と同様の操作により、ハニカム構造の炭化珪素質多孔体(

実施例 6) を作製した。また、X線回折にて生成した酸化物相を同定した。結果を表 1 に示す。

(実施例 11 ~ 13)

フライアッシュバルーン、及びアルカリ土類金属酸化物を用いないこと以外は前述の実施例 1 ~ 5、7 ~ 10 と同様の操作により、ハニカム構造の炭化珪素質多孔体を作製した。

(比較例 1)

フライアッシュバルーン、及びアルカリ土類金属酸化物を用いないこと以外は前述の実施例 1 ~ 5、7 ~ 10 と同様の操作により、ハニカム構造の炭化珪素質多孔体 (比較例 1) を作製した。なお、比較例 1 の炭化珪素質多孔体の微構造を示す電子顕微鏡写真を図 5 に示す。また、X線回折にて生成した酸化物相を同定した。結果を表 1 に示す。

(比較例 2、3)

フライアッシュバルーン、及びアルカリ土類金属酸化物を用いないこと以外は前述の実施例 6 と同様の操作により、ハニカム構造の炭化珪素質多孔体 (比較例 2) を作製した。また、X線回折にて生成した酸化物相を同定した。結果を表 1 に示す。

(物性値評価)

作製した各炭化珪素質多孔体について、以下に示す物性値を測定した。結果を表 1 に示す。

[気孔率] : アルキメデス法にて測定した。

[平均細孔径] : 水銀ポロシメーターにて測定した。

[細孔径の制御率] : 上記水銀ポロシメーターにて測定された、平均細孔径を $10^x \mu\text{m}$ とし、その細孔の径の分布を容積基準で表した場合における、細孔の径の値が $10^{x \pm 0.25} \mu\text{m}$ の範囲内である細孔 (特定細孔) の合計容積が、全細孔容積に占める割合を、細孔径の制御率 (%) として算出した。

[耐酸化試験による質量増加率] : 大気中、800℃、24時間熱処理すること

により耐酸化試験を実施した。この試験の前後で各炭化珪素質多孔体の質量を測定し、質量増加率を下記式（１）により算出した。

（数１）

質量増加率（％）＝

$$\{ (\text{試験後質量}) - (\text{試験前質量}) \} / (\text{試験前質量}) \times 100 \quad \cdots (1)$$

〔強度〕：JIS R1601に記載の方法に準拠して、室温での４点曲げ強度を測定した。

〔透過率（パーミアビリティ）〕：パームポロメーター（PMI社製）にて測定した。なお、「透過率（パーミアビリティ）」は、フィルタ材料における単位面積あたりの流体の流れ易さを示す値である。

〔捕集効率〕：単位時間当りに一定のパティキュレートが発生するエンジンを使用してその出口側に濾紙を配設し、フィルタ（炭化珪素質多孔体）を付けないときに濾紙に堆積するパティキュレート質量を１００とした場合において、フィルタ（炭化珪素質多孔体）を付けたときに濾紙に堆積するパティキュレート質量を差し引いた値を捕集効率（％）として算出した。

(表 1)

	Si/SiC (質量比)	フライマッシュ・ルーン		有機造孔 剤添加量 (質量部)	アルカリ土類金属 一酸化物		酸化物相	気孔率 (%)	平均 細孔 径 (μm)	細孔 径の 制御 率 (%)	耐酸化 試験に よる質量 増加率 (%)	4点 曲げ 強度 (MPa)	透過率 ($\text{N}^{\circ}\text{-ミレリティン}$) ($\times 10^{-12} \text{ m}^2$)	捕 集 効 率 (%)
		添加量 (質量部)	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 含有率 (%) [Al_2O_3 のみ]		種類	添加量 (質量部)								
実施例 1	20/80	10	98 [35]	なし	CaO	22	γ/-サイト	53	25	92	0	22	5.9	93
実施例 2	20/80	10	98 [35]	なし	MgO	17	γ-テトラサイト	52	24	90	0	24	5.3	96
実施例 3	20/80	20	98 [35]	なし	SrO	50	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	50	30	91	0	30	7.8	91
実施例 4	20/80	10	98 [35]	なし	CaO	40	珪酸カルシウム	51	25	90	0.3	17	—	—
実施例 5	20/80	10	98 [35]	なし	MgO	33	γ-テトラサイト + スピネル	53	25	89	0.3	19	—	—
実施例 6	20/80	20	98 [35]	10	SrO, CaO	30 (SrO), 9 (CaO)	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 +$ γ/-サイト	64	31	85	0	15	18	89
実施例 7	20/80	3	98 [35]	なし	CaO	22	γ/-サイト	47	15	—	—	—	—	—
実施例 8	20/80	40	98 [35]	なし	CaO	22	γ/-サイト	49	20	—	—	—	—	—
実施例 9	20/80	10	98 [35]	なし	CaO	9	Δサイト	53	9	—	—	—	—	—
実施例 10	20/80	10	98 [35]	なし	SrO	105	珪酸ストロンチウム + 酸化ストロンチウム	48	20	—	—	—	—	—
実施例 11	20/80	10	89 [35]	なし	CaO	22	—	46	21	—	—	—	—	—
実施例 12	20/80	10	98 [15]	なし	CaO	22	—	53	9	—	—	—	—	—
実施例 13	20/80	10	98 [65]	なし	CaO	22	—	53	9	—	—	—	—	—
比較例 1	20/80	なし	—	なし	なし	なし	なし	44	12	—	1.3	10	0.4	—
比較例 2	20/80	なし	—	30	なし	なし	なし	62	20	68	—	5.2	4.3	72
比較例 3	20/80	なし	—	60	なし	なし	なし	82	53	—	—	1.1	—	—

原料混合物にフライアッシュバルーン及びアルカリ土類金属を含む化合物を適宜添加、焼成して、熔融することで（実施例 1～5）、得られる炭化珪素質多孔体を高気孔率とし、その平均細孔径を拡大、及びその平均細孔径の値を $10^4 \mu\text{m}$ としたときにその細孔の径の分布を容積基準で表した場合において、全細孔容積のうちの 80% 以上を占める細孔の径の値が、 $10^{4 \pm 0.25} \mu\text{m}$ の範囲内に制御可能であることが判明した。これに伴い、圧力損失が大幅に低減される（透過率が上昇する）こと、及びパティキュレートの捕集効率が向上することが判明した。また、フライアッシュバルーンが熔融することで生じる酸化物相により、強度及び耐酸化性が向上することが判明した。これに対し、従来の方法では、気孔率、気孔径が小さいために、透過率が低く、フィルタとして用いた場合に大きな圧力損失を生じる（比較例 1）。

また、フライアッシュバルーンの添加量に関しては、少なすぎる場合（実施例 7）には造孔効果が発揮されずに気孔率 50% 以下になり、一方、多すぎる場合（実施例 8）には形成される酸化物相の量が多すぎるために、焼成体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されないことが判明した。

酸化物の添加量に関しては、少なすぎる場合（実施例 9）にはフライアッシュバルーンが熔融せずに平均細孔径が小さくなることが、一方、多すぎる場合（実施例 10）には過剰の酸化物が残留して焼成体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されないことが判明した。更に、フライアッシュバルーンの添加量に対する酸化物の添加量を適当に制御することにより、アノーサイト、コーディエライト、Sr 長石 ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) が酸化物相として形成され、更に耐酸化性、及び強度が向上することが判明した（実施例 1～3 と実施例 4、5 とを比較）。

フライアッシュバルーンの Al 源、及び Si 源の含有率に関しては、予め含有されるアルカリ土類金属を差し引いた全体に対する Al_2O_3 、及び SiO_2 の合計の含有率が 90% 未満の場合（実施例 11）、共融点が下がり過ぎ、焼成体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されないことが判明した。また、上記含有率が 90% 以上でも、このうち Al_2O_3 の含有率が少なすぎる場合（実施例 12）には、 SiO_2 過剰となり、フライアッシュバルーンが熔融せず、一方、多すぎる場合（実施例 13）には、 SiO_2 不足となり同様にフライアッシュバルーン

が溶融しないことが判明した。

また、図1（実施例1）及び図2（実施例2）において、黒色部分が気孔、灰色部分が炭化珪素粒子、薄灰色部分が金属珪素であり、炭化珪素粒子に比して更に濃い濃灰色部分であって、炭化珪素粒子及び／又は金属珪素の表面及び／又は周辺に存在している部分が酸化物相である。一方、図3において、気孔（黒色部分）、炭化珪素粒子（灰色部分）、及び金属珪素（薄灰色部分）は、図1、2と同様であるが、Srが含まれるために、酸化物相は白色となっている。このように、反射電子像における酸化物相の色は、添加したアルカリ土類金属の種類と量により大きく異なる。図1～3に示すように、酸化物相が炭化珪素粒子及び金属珪素の表面を被覆することにより、耐酸化性が向上することが判明した。更に、これら酸化物相は、金属珪素でネッキングできていない微細孔部分にも充填され、炭化珪素粒子間のネッキングを補助するため、強度が向上することが判明した。一方、図5（比較例1）では、図1～3と同様の気孔（黒色部分）、炭化珪素粒子（灰色部分）、及び金属珪素（薄灰色部分）を確認することができるが、酸化物相に相当する部分は確認することができなかった。なお、図4（実施例9）においては、図1、2と同様の気孔（黒色部分）、炭化珪素粒子（灰色部分）、金属珪素（薄灰色部分）及び酸化物相（炭化珪素粒子に比して濃い濃灰色部分）だけでなく、焼成時に溶融されずに残ったフライアッシュバルーン（円状の箇所）も確認することができるが、図1～3においてはこのような現象は確認できなかった。即ち、アルカリ土類金属を含む化合物の添加量が所定の量であると（図1～3）、添加したフライアッシュバルーン全てを溶融することができ、平均細孔径を十分に拡大、圧力損失を低減できることが判明した。

また、造孔剤については、有機系の造孔剤だけでは（比較例2）、気孔率、平均細孔径ともに増大させることはできるが、これに伴って強度が低下するのに加えて、細孔径の分布を十分に制御することができないために、捕集効率が大幅に低下する。特に、気孔率が80%以上、平均細孔径が50 μ m以上（比較例3）では、大幅に強度が低下し、フィルタとして用いた場合に必要な強度を満たせない。これに対し、本実施の無機マイクロバルーンと有機系の造孔剤を併用する（実施例6）ことにより、気孔率、平均細孔径ともに大幅に増大しているにもかかわらず

わらず、強度が向上し、かつ、細孔径の分布を十分に制御することができるために、透過率が上昇しているにもかかわらず、捕集効率が維持されることが判明した。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の炭化珪素質多孔体、及びこの炭化珪素質多孔体により構成されているハニカム構造体は、炭化珪素粒子と、金属珪素とを含み、かつ、所定の酸化物相を有するものであるため、高気孔率、高強度であるとともに耐酸化性、耐熱衝撃性に優れており、また、フィルタとして用いた場合における、流体の漏れを生じさせる切れ、又は有機造孔剤の凝集に起因する粗大気孔等の不具合を含む可能性が極めて低いために、圧力損失が低いにもかかわらず、捕集効率が維持される。

また、本発明の炭化珪素質多孔体の製造方法によれば、所定の工程及び条件であるため、炭化珪素粒子、金属珪素を含み、かつ、所定の酸化物相を有する多孔質構造の炭化珪素質多孔体を得ることができ、高気孔率、高強度であるとともに耐酸化性、耐熱衝撃性に優れる炭化珪素質多孔体を、切れ等の不具合を発生させることなく製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 骨材となる炭化珪素粒子と、金属珪素とを含み、かつ、Si、Al、及びアルカリ土類金属を含む酸化物相を有することを特徴とする炭化珪素質多孔体。
2. 前記酸化物相が、前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面及び／又は周辺にある請求項1に記載の炭化珪素質多孔体。
3. 前記酸化物相が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、及びアルカリ土類金属を含むものであり、かつ、前記酸化物相全体に対する、前記アルカリ土類金属の含有率が、前記アルカリ土類金属の一酸化物に換算して9～50質量％である請求項1又は2に記載の炭化珪素質多孔体。
4. 前記アルカリ土類金属が、Mg、Ca、Sr、及びBaからなる群より選択される少なくとも一種である請求項1～3のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。
5. その気孔率が50～80％であるとともに、その平均細孔径が10～50 μm である請求項1～4のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。
6. 前記平均細孔径の値を10^x μm としたときにその細孔の径の分布を容積基準で表した場合において、全細孔容積のうちの、前記細孔の前記径の値が10^{x±0.25} μm の範囲内である細孔（特定細孔）の合計容積が、前記全細孔容積の80％以上である請求項5に記載の炭化珪素質多孔体。
7. 前記酸化物相が、前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面の少なくとも一部を被覆している請求項1～6のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。
8. 前記酸化物相の少なくとも一部が、コーディエライト、アノーサイト、Sr長石（ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）、及びセルシアン（ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ）からなる群より選択される少なくとも一種により構成されている請求項1～7のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体。
9. 請求項1～8のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体により構成されていることを特徴とするハニカム構造体。
10. 炭化珪素粒子及び金属珪素を含む原料混合物に、Si及びAlを含む無機マイクロバルーンと、アルカリ土類金属を含む化合物とを添加した後、所定形

状に成形し、得られた成形体を仮焼、及び本焼成し、前記無機マイクロバルーンを熔融させ、前記炭化珪素粒子及び／又は前記金属珪素の表面及び／又は周辺に、Si、Al、及びアルカリ土類金属を含む酸化物相を有する多孔質構造の多孔体を得ることを特徴とする炭化珪素質多孔体の製造方法。

11. 前記アルカリ土類金属を含む化合物に含まれるアルカリ土類金属が、Mg、Ca、Sr、及びBaからなる群より選択される少なくとも一種である請求項10に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

12. 前記アルカリ土類金属を含む化合物が、酸化又は分解することにより、MgO、CaO、SrO及びBaOからなる群より選択される少なくとも一種のアルカリ土類金属の一酸化物となる化合物である請求項10又は11に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

13. 前記炭化珪素粒子と前記金属珪素との合計量100質量部に対して、前記無機マイクロバルーンを、5～30質量部添加する請求項10～12のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

14. 前記無機マイクロバルーンの添加量100質量部に対して、前記アルカリ土類金属を含む化合物を、前記無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属を含めて、アルカリ土類金属の一酸化物換算で、10～100質量部添加する請求項10～13のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

15. 前記無機マイクロバルーンの添加量100質量部に対して、前記アルカリ土類金属を含む化合物を、前記アルカリ土類金属を含む化合物に含まれるアルカリ土類金属がMgである場合にMgOに換算して10～25質量部、Caである場合にCaOに換算して14～35質量部、Srである場合にSrOに換算して26～64質量部、Baである場合にBaOに換算して38～95質量部、それぞれ添加する請求項10～14のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

16. 前記無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属をアルカリ土類金属の一酸化物に換算して差し引いた残り全体に対する、前記無機マイクロバルーンに含まれるSi源とAl源の合計の含有率が、前記Si源をSiO₂

に、前記A 1 源を $A 1_2O_3$ に換算して、9 0 質量%以上であるとともに、

前記無機マイクロバルーンに予め含有されるアルカリ土類金属をアルカリ土類金属の一酸化物に換算して差し引いた残り全体に対する、前記無機マイクロバルーンに含まれるA 1 源の含有率が、前記A 1 源を $A 1_2O_3$ に換算して2 0～5 5 質量%である請求項1 0～1 5 のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

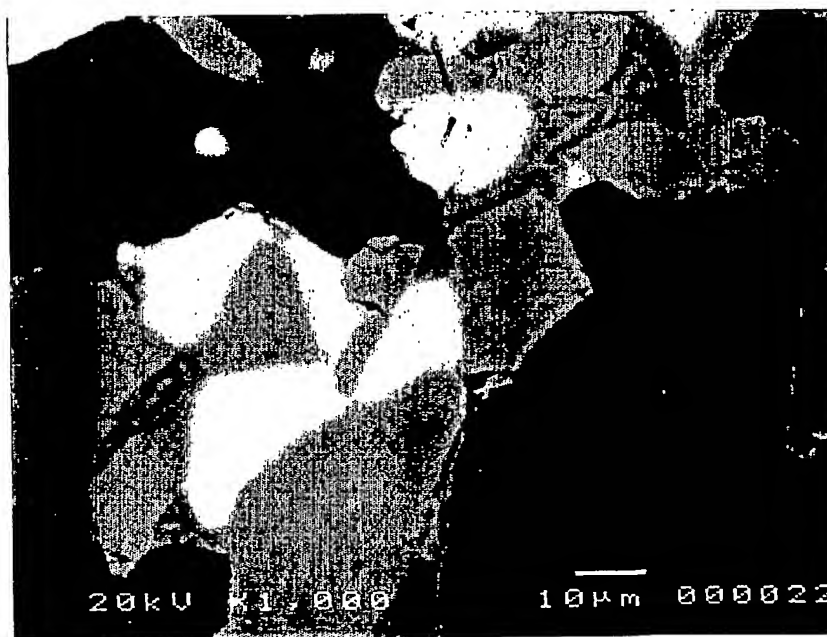
1 7. 前記所定形状がハニカム形状である請求項1 0～1 6 のいずれか一項に記載の炭化珪素質多孔体の製造方法。

1 / 3

図 1



図 2



2 / 3

図 3

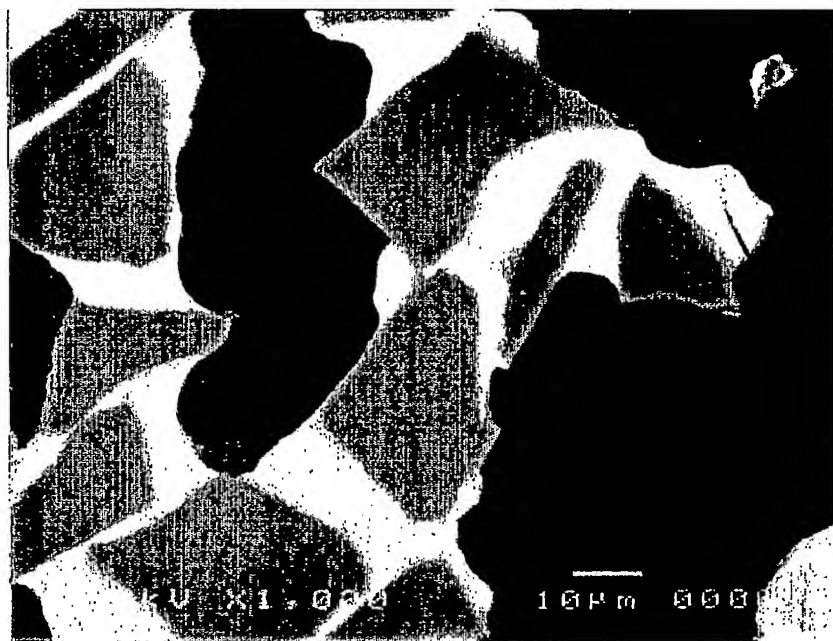
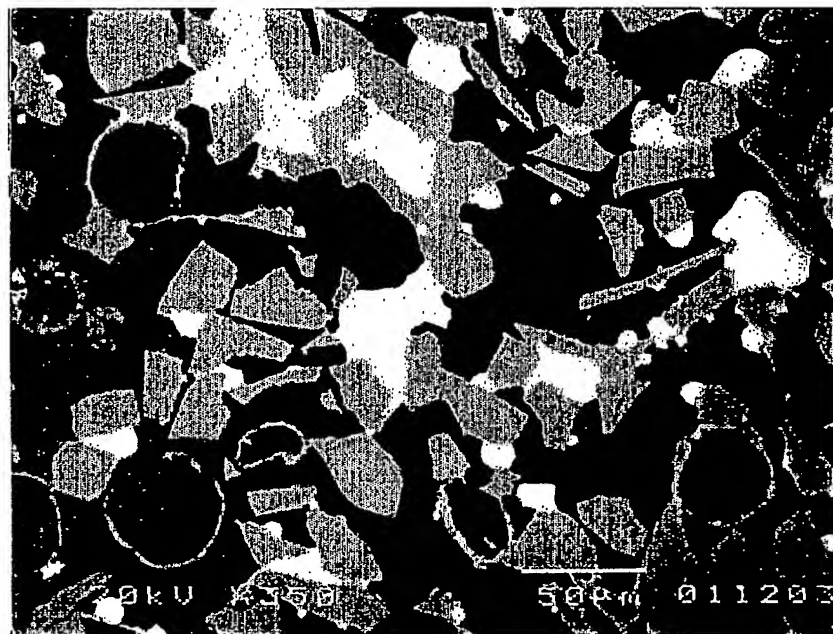
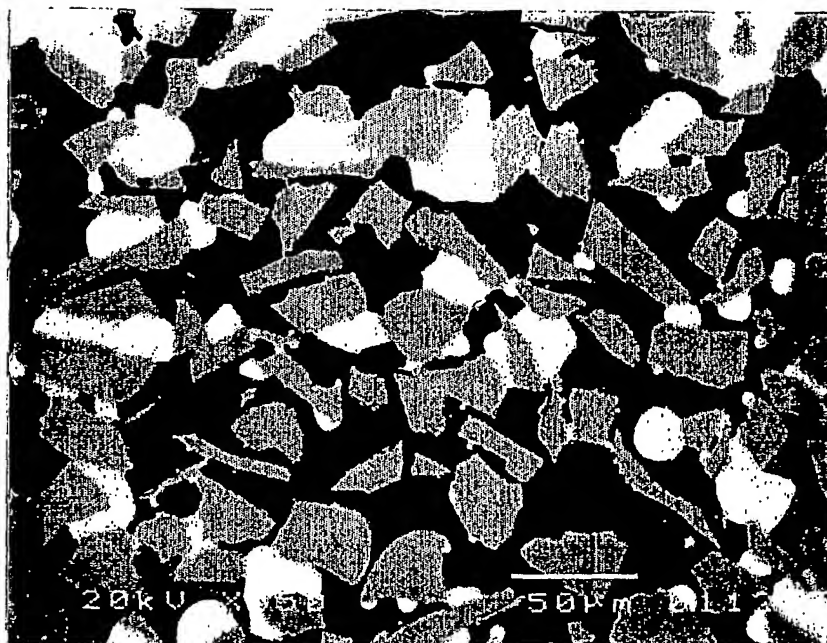


図 4



3 / 3

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/565, 38/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/565-35/577, 38/00-38/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/53233 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 26 July, 2001 (26.07.01), Claims & JP 2001-199777 A Claims & EP 1170270 A1	1-17
A	JP 2001-206785 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims (Family: none)	1-17
A	JP 2001-14673 A (Bridgestone Corp.), 29 May, 2001 (29.05.01), Claims (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 May, 2003 (12.05.03)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2003 (27.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04086

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2002-154882 A (NGK Insulators, Ltd.), 28 May, 2002 (28.05.02), Claims (Family: none)	1-17
P,A	JP 2002-356384 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 35/565 38/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 35/565-35/577 38/00-38/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/53233 A 1 (日本碍子株式会社) 2001. 07. 26, 請求の範囲 & JP 2001-199777 A, 特許請求の範囲 & EP 1170270 A 1	1-17
A	JP 2001-206785 A (旭硝子株式会社) 2001. 07. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2001-146473 A (株式会社ブリヂストン) 2001. 05. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17
PA	JP 2002-154882 A (日本碍子株式会社) 2002. 05. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17
PA	JP 2002-356384 A (旭硝子株式会社) 2002. 12. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 05. 03

国際調査報告の発送日

27.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一



4 T 8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791